

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10004254 A**

(43) Date of publication of application: **06.01.98**

(51) Int. Cl.

H05K 3/18

H05K 3/46

(21) Application number: **08175551**

(71) Applicant: **IBIDEN CO LTD**

(22) Date of filing: **14.06.96**

(72) Inventor: **EN HONCHIN
ASAI MOTOO**

**(54) METHOD OF MANUFACTURING PRINTED
WIRING BOARD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To avoid the decline in bond strength by performing the secondary plating step by cleaning up with acid water solution after performing the primary plating step to be washed away.

SOLUTION: After roughening the surface of a photosensitive resin layer by chemical processing, the electroless plating step comprising the primary and secondary plating steps is performed to form a conductor circuit. After performing the primary plating step to be washed away, the title printed wiring board is cleaned up with acid water solution before performing the secondary plating step. By the cleaning up step of said wiring board with the acid water solution, any stain on the wiring board, an oxide film formed on the primary plating and the abnormal deposit on a resist are satisfactorily removed. Besides, the multilayer printed wiring board is made of alternately laminated adhesive layers and conductor

circuits. Furthermore, the adhesive layers are provided with aperture parts so as to electrically connect the upper and lower layers through via holes formed in the aperture parts. Through these procedures, the decline in the bond strength of the primary and secondary plating can be avoided.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-4254

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/18		0430-4E	H 0 5 K 3/18	E
3/46			3/46	N

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-175551	(71) 出願人	000000158 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(22) 出願日	平成8年(1996)6月14日	(72) 発明者	袁 本鎮 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ ン株式会社内
		(72) 発明者	浅井 元雄 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ ン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】感光性樹脂層の表面を化学処理にて粗化した後、一次めっきと二次めっきからなる無電解めっきを施して導体回路を形成するプリント配線板の製造方法において、一次めっきを施して水洗した後、さらに酸水溶液で洗浄してから二次めっきを施すことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【効果】本発明のプリント配線板の製造方法によれば、配線板の汚れや一次めっき上の酸化皮膜、及びめっきレジスト上の異常析出物を十分に除去し、一次めっきと二次めっきとの密着強度の低下を防止することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光性樹脂層の表面を化学処理にて粗化した後、一次めっきと二次めっきからなる無電解めっきを施して導体回路を形成するプリント配線板の製造方法において、一次めっきを施して水洗した後、さらに酸水溶液で洗浄してから二次めっきを施すことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項2】 酸水溶液が、硫酸水溶液、塩酸水溶液、又はリン酸水溶液であること特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 酸水溶液の濃度が5～30％であることを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 酸水溶液の温度が40～80℃であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の製造方法。

【請求項5】 感光性樹脂層が、酸あるいは酸化剤に難溶性の感光性樹脂層中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されてなる無電解めっき用接着剤層であることを特徴とする請求項1～4いずれか記載の製造方法。

【請求項6】 得られるプリント配線板が、少なくとも接着剤層と導体回路が交互に積層されてなり、該接着剤層には開口部が設けられ、該開口部に形成されるパイアホールを介して上層と下層の導体回路が電氣的に接続されている多層プリント配線板である請求項1～5いずれか記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプリント配線板の製造方法に関し、特に一次めっきの酸化皮膜を充分に除去して、二次めっきとの密着強度の低下を防止できるプリント配線板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、プリント配線板の製造方法としては、銅張積層板をエッチングして導体回路を形成する、いわゆるサブトラクティブ法が使用されていた（伊藤謹司編著「プリント配線技術読本」、日刊工業新聞社、P7）。

【0003】 また、多層プリント配線板の製造方法としては、導体箔が形成された基板上をエッチングした回路基板と未硬化の樹脂を含浸したガラスクロスからなるプリプレグを交互に積層し、これを加熱加圧して一体成形した後、ドリルで穴をあけ、ここに無電解めっきを施してスルーホールを形成するラミネーティング法が一般的であった（「多層プリント配線板ステップ365」工業調査会、P129～130、および伊藤謹司編著「プリント配線技術読本」、日刊工業新聞社、P8）。

【0004】 しかしながら、サブトラクティブ法では、導体回路をエッチングで形成するため、アンダーカットと呼ばれるオーバーエッチングが見られ、そのため、細い配線をエッチングで作成することは困難であった。そ

のため、高密度化を図ることができなかった。

【0005】 また、ラミネーティング法では、上層と下層との接続を貫通するスルーホールで行うことになるため、本来スルーホールが必要のない部分まで貫通孔によりスペースを奪われ、配線の高密度化ができなかった。

【0006】 そこで、基板上に触媒核を付与した後、めっきレジストを形成し、無電解めっき処理することにより、導体回路を形成する、いわゆるアディティブ法が提案されている（伊藤謹司編著「プリント配線技術読本」、日刊工業新聞社、P7）。このアディティブ法では、無電解めっきにより導体回路を形成するため、アンダーカットが見られず、細線を形成でき、高密度化を実現できる。

【0007】 一方、導体回路を成形した基板上に感光性の層間絶縁材層を形成し、露光、現像して開口部を形成し、アディティブ法によりその部分に導体（パイアホール）を形成しつつ導体回路を形成し、さらにこの上に感光性の層間絶縁材層を形成して、同様に導体回路とパイアホールを形成する、いわゆるビルドアップ法が提案されている（特公平4-55555号、USP5055321号）。このビルドアップ法では、上層と下層との接続は、その間の絶縁材層のみを貫通するパイアホールで行われるため、スルーホールのようなスペースの無駄がなく、高密度化を実現できる。

【0008】 このような、アディティブ法、ビルドアップ法による配線板は、無電解めっきにより析出される導体回路と基板との密着性を向上させるために、無電解めっき用接着剤という絶縁材を必要とする。

【0009】 この無電解めっき用接着剤としては、特公平5-18476号公報、特公平4-55555号公報、USP5055321号明細書に記載のように、酸化剤等に溶けやすい樹脂粒子と酸化剤等に溶けにくい樹脂マトリックスからなるものが知られており、これを酸化剤等で処理すると、酸化剤等に溶けやすい樹脂粒子が溶けて、表面に細かいアンカーが形成され、このアンカー一面に無電解めっきすることにより、無電解めっき膜との密着強度が格段に向上する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、無電解めっきを施す際、一次めっきとしてニッケル及びニッケル銅合金を用いた場合、従来法のように水で洗い流すだけでは配線板に付着した一次めっき液を十分に洗浄できず、一次めっき上に形成した酸化皮膜により一次めっきと二次めっきとの密着性が低下するという問題や、めっきレジスト上の異常析出物を除去できないという問題があった。従って、本発明の目的は、一次めっき上の酸化皮膜やめっきレジスト上の異常析出物を充分に除去し、二次めっきとの密着強度の低下の問題等を解決できるプリント配線板の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を行った結果、一次めっきを施して水洗した後、さらに酸水溶液で洗浄することにより、配線板の汚れや一次めっき上の酸化皮膜、及びめっきレジスト上の異常析出物を除去できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明の要旨は、(1) 感光性樹脂層の表面を化学処理にて粗化した後、一次めっきと二次めっきからなる無電解めっきを施して導体回路を形成するプリント配線板の製造方法において、一次めっきを施して水洗した後、さらに酸水溶液で洗浄してから二次めっきを施すことを特徴とするプリント配線板の製造方法、(2) 酸水溶液が、硫酸水溶液、塩酸水溶液、リン酸水溶液であること特徴とする前記(1)記載の製造方法、(3) 酸水溶液の濃度が5～30%であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の製造方法、

(4) 酸水溶液の温度が40～80℃であることを特徴とする前記(1)～(3)いずれか記載の製造方法、

(5) 感光性樹脂層が、酸あるいは酸化剤に難溶性の感光性樹脂層中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されてなる無電解めっき用接着剤層であることを特徴とする前記(1)～(4)いずれか記載の製造方法、並びに(6) 得られるプリント配線板が、少なくとも接着剤層と導体回路が交互に積層されてなり、該接着剤層には開口部が設けられ、該開口部に形成されるパイアホールを介して上層と下層の導体回路が電気的に接続されている多層プリント配線板である前記(1)～(5)いずれか記載の製造方法、に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のプリント配線板の製造方法は、感光性樹脂層の表面を化学処理にて粗化した後、一次めっきと二次めっきからなる無電解めっきを施して導体回路を形成するプリント配線板の製造方法において、一次めっきを施して水洗した後、さらに酸水溶液で洗浄してから二次めっきを施すことを特徴とするものである。

【0014】まず、かかる酸水溶液について説明する。本発明では、前記のように酸水溶液で配線板を洗浄することにより、配線板の汚れや一次めっき上に形成された酸化皮膜、及びめっきレジスト上の異常析出物を充分に除去することができる。

【0015】本発明に使用される酸水溶液としては、硫酸水溶液、塩酸水溶液、リン酸水溶液等の酸水溶液が使用できるが、なかでも特に、硫酸水溶液、塩酸水溶液等が好適に用いられる。

【0016】その際、酸化皮膜と異物を効率よく除去するため、酸水溶液の濃度は5～30%、好ましくは10～20%で使用される。また、洗浄する際の酸水溶液の液温は40～80℃、好ましくは60～70℃に上げるのが好ましい。これは液温を上げるにより洗浄速度

を速くするためである。

【0017】これらの酸水溶液を用いて洗浄する方法は特に限定されるものではないが、例えば、酸をスプレーする方法は洗浄する際に空気を巻き込むためあまり好ましくない。これは、一次めっき面が空気に触れると表面が酸化してしまうからである。従って、本発明においては、配線板を酸水溶液中に浸漬すると、空気と一次めっき面が触れることなく、新たな酸化皮膜の生成を防止できるため、配線板を浸漬する方法、配線板を浸漬して揺動する方法等が特に好ましい。

【0018】以下に、前記のような酸水溶液を用いての、本発明のプリント配線板の製造方法の全般について詳細に説明する。本発明により製造されるプリント配線板は、アディティブ法により導体回路が単層に形成されたものであってもよく、ビルドアップ法により導体回路が多層に形成されたものであってもよい。

【0019】本発明により製造される多層プリント配線板は、少なくとも接着剤層と導体回路が交互に積層されてなり、該接着剤層には開口部が設けられ、該開口部に形成されるパイアホールを介して上層と下層の導体回路が電気的に接続されているものであり、接着剤層の形成、表面粗化、導体回路の形成等の一連の工程を繰り返すことにより製造される。

【0020】本発明で使用される基板(コア材)は、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板を用いることができ、多層プリント配線板の製造では、銅張積層板をエッチングして銅パターンとするか、前記の基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、これを粗化して粗化面を形成し、ここに無電解めっきを施して銅パターン等としたものを用いることができる。

【0021】銅張積層板をエッチングして銅パターンとした場合は、無溶剤の絶縁樹脂(エポキシ樹脂やポリイミド樹脂)を塗布して、これを硬化した後、研磨し、銅パターンを露出させて、基板を平滑化しておくことが望ましい。基板を平滑化しておくこと、その上に感光性の接着剤層を形成する際に厚さが均一になるため、露光、現像がしやすい。

【0022】ついで、この基板の上に、感光性樹脂層を形成する。本発明の感光性樹脂層は、無電解めっき用接着剤層であり、接着剤としては種々のものが使用できる。例えば、ゴム系の樹脂を耐熱性樹脂(熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂あるいはこれらを感光化したもの)中に分散させたものや、逆にゴム系の樹脂中に耐熱性樹脂を分散させたものなど種々のものを使用できるが、特に酸あるいは酸化剤に難溶性の感光性樹脂層中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されてなるものが、耐熱性、絶縁性において最適である。

【0023】これは、酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子を酸や酸化剤等で化学処理して除去する(粗

10

20

30

40

50

化) ことにより、表面に蛸壺状のアンカーを形成でき、導体回路との密着性を改善でき、またゴムとは異なり吸水による絶縁特性の低下がないからである。

【0024】前記耐熱性樹脂は、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂やこれらを感じ光化した感光性樹脂、あるいはポリエーテルスルホン、ポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の複合体、感光性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体などを使用できる。

【0025】これらの樹脂は、硬化剤により硬化されるが、硬化剤として例えばイミダゾール系硬化剤、酸無水物硬化剤等が用いられる。本発明では層間絶縁の信頼性の確保とピットの防止と高温、高湿度下でのプリント配線板の絶縁抵抗の確保のため、25℃で液状の硬化剤を用いることが望ましい。

【0026】多層プリント配線板の製造では、かかる耐熱性樹脂としては、特に感光化した熱硬化性樹脂や感光化した熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体が望ましい。感光化することにより、露光、現像により、パイアホール用の開口部を容易に形成できるからである。また、熱可塑性樹脂と複合化することにより靱性を向上させることができ、導体回路のピール強度の向上、ヒートサイクルによるパイアホール部分のクラック発生を防止できるからである。

【0027】具体的には、エポキシ樹脂をアクリル酸やメタクリル酸などと反応させたエポキシアクリレートやエポキシアクリレートとポリエーテルスルホンとの複合体がよい。エポキシアクリレートは、全エポキシ基の20～80モル%がアクリル酸やメタクリル酸などと反応したものが望ましい。

【0028】酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子としては、平均粒径が10μm以下の耐熱性樹脂粒子、平均粒径が2μm以下の耐熱性樹脂粒子を凝集させて平均粒径が前記粒子の粒子径の3倍以上の大きさとした凝集粒子、平均粒径が10μm以下の耐熱性樹脂粒子と、平均粒径が前記粒子の粒子径の1/5以下かつ2μm以下の耐熱性樹脂粒子との混合物、平均粒径が2μm～10μmの耐熱性樹脂粒子の表面に、平均粒径が2μm以下の耐熱性樹脂粒子またはシリカ、アルミナ、炭酸カルシウムなどの無機粒子のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子から選ばれることが望ましい。これらは、複雑なアンカーを形成できるからである。

【0029】酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子としては、エポキシ樹脂、及びアミノ樹脂(メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂等)等からなる群より選ばれる1種以上が好適に用いられる。なお、エポキシ樹脂は、そのオリゴマーの種類、硬化剤の種類、架橋密度を変えることにより任意に酸や酸化剤に対する溶解度

を変えることができる。

【0030】例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂オリゴマーをアミン系硬化剤で硬化処理したものは、酸化剤に溶解しやすい。しかし、ノボラックエポキシ樹脂オリゴマーをイミダゾール系硬化剤で硬化させたものは、酸化剤に溶解しにくい。

【0031】以上のような耐熱性樹脂粒子は、用いられる酸あるいは酸化剤に難溶性の感光性樹脂の未硬化液100重量部に対して、好ましくは5～350重量部、より好ましくは20～200重量部用いられる。5重量部より少ないと、表面粗化後のアンカーの密度が低くなり十分な接着強度が得られず、350重量部より多いと、接着剤層のほとんどが溶解されるので明確なアンカーが形成されにくい。

【0032】多層プリント配線板の製造においては、形成される接着剤層は、複数層でもよい。複数層にする場合は、次の形態が例示される。

1) 上層導体回路と下層導体回路の間に設けられてなる層間接着剤層において、上層導体回路に近い側を、酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されてなる無電解めつき用接着剤とし、下層導体回路に近い側を酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂とする2層構造としたもの。この形態では、無電解めつき用接着剤層を酸や酸化剤で粗化処理しても粗化しすぎて、層間を短絡させてしまうことがない。

【0033】2) 上層導体回路と下層導体回路の間に設けられてなる層間接着剤層において、下層導体回路間の凹部に充填樹脂材を埋め込み、下層導体回路とこの充填樹脂材の表面を同一平面になるようにし、この上に酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂層を形成、さらにその上に酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂中に酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が分散されてなる無電解めつき用接着剤を形成した3層構造としたもの。

【0034】下層導体回路間の凹部に充填樹脂材を充填しているため、感光化した樹脂層が平滑になり、厚さのバラツキにより生じる現像不良がない。また、充填樹脂材にシリカなどの無機粒子を含有させることにより硬化収縮を低減して基板の反りを防止できる。充填樹脂材としては、無溶剤樹脂が望ましい。溶剤を使用すると、加熱した場合に残留溶剤が気化して層間剥離の原因になるからである。充填樹脂材としては、無溶剤エポキシ樹脂が最適である。

【0035】超高压水銀灯などを用いて露光硬化し、現像処理した後、次いで、これらの表面を酸化剤、酸、アルカリなどで化学処理して粗化する。接着剤層の表面を粗化することにより、この表面に形成される導体回路との接着性を改善できる。本発明において使用される酸は、リン酸、塩酸、硫酸等の無機酸、又は蟻酸、酢酸な

どの有機酸があるが、多層プリント配線板の製造では特に有機酸が望ましい。粗化处理した場合に、パイアホール用の開口部から露出する金属導体層を腐食させにくいからである。

【0036】また、酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）等が望ましい。アルカリとしてはNaOH、KOH等が挙げられる。

【0037】特に、アミノ樹脂の樹脂粒子を溶解除去する場合は、酸と酸化剤で交互に粗化处理することが望ましい。粗化处理に使用される酸や酸化剤の使用量は、特に限定されるものではなく、適宜決定される。

【0038】本発明では表面を粗化した後、触媒核を付与する。触媒核は、貴金属イオンやコロイドなどが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用するが、パラジウムが特に好ましい。なお触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。

【0039】本発明では、触媒核を付与した後、めっきレジストを形成する。めっきレジストとしては、市販品を使用してもよく、あるいは、エポキシ樹脂をアクリル酸やメタクリル酸などと反応させたエポキシアクリレートとイミダゾール系硬化剤からなる組成物やエポキシアクリレート、ポリエーテルスルホンおよびイミダゾール系硬化剤からなる組成物がよい。

【0040】エポキシアクリレートとポリエーテルスルホンの配合比率は、50/50～80/20程度が望ましい。エポキシアクリレートが多過ぎるとかとう性が低下し、少な過ぎると感光性、耐塩基性、耐酸性、耐酸化剤特性が低下するからである。エポキシアクリレートは、全エポキシ基の20～80モル%がアクリル酸やメタクリル酸などと反応したものが望ましい。アクリル化率が高過ぎるとOH基による親水性が高くなり吸湿性が上がり、アクリル化率が低過ぎると解像度が低下する。

【0041】また、基本骨格樹脂であるエポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂が望ましい。架橋密度が高く、硬化物の吸水率が0.1%以下に調整でき、耐塩基性に優れるからである。ノボラック型エポキシ樹脂としては、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型がある。

【0042】めっきレジストを形成する方法としては、液状感光性レジストを所定の厚さで塗布して、乾燥し、露光現像を行うことにより形成することができる。

【0043】本発明では、めっきレジストが形成されていない部分に導体回路を形成する。残存するめっきレジストは除去されても除去されなくてもよいが、めっきレジストが存在することにより導体回路を保護することができ、また表面を平滑化できるなどの点から、めっきレジストを除去しない方が好ましい。

【0044】このとき多層プリント配線板を製造する場合には、導体回路パターンを形成するだけでなく、パイアホールを介して上層と下層の導体回路を電氣的に接続

する。

【0045】導体回路の形成は、無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき等、金属の種類は特に限定されることなく、通常公知の無電解めっきが用いられる。ただし、本発明では次の観点から、一次めっきを施した後に、二次めっきを施す方法が採用される。

【0046】即ち、後述のようなめっき液により形成された一次めっき膜は、無電解めっき用接着剤層の粗化面に対する追従性に優れ、粗化面の形態をそのままトレースする。そのため、一次めっき膜は、粗化面と同様にアンカーを持つ。従って、この一次めっき膜上に形成される二次めっき膜は、このアンカーにより、密着が確保されるのである。一次めっき膜はピール強度を支配するため、強度が高い本発明のめっき液により析出するめっき膜が望ましく、二次めっき膜は電気導電性が高く、析出速度が早いことが望ましいので、複合めっきよりも単純な銅めっきが望ましい。

【0047】一次の無電解めっき液としては、銅、ニッケル及びコバルトから選ばれる少なくとも2種以上の金属のイオンを使用することが必要であるが、この理由は、これらの合金は強度が高く、ピール強度を向上させることができるからである。

【0048】銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオンは、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、塩化銅、塩化ニッケル、塩化コバルトなどの銅、ニッケル、コバルト化合物を溶解させることにより供給する。

【0049】また、ヒドロキシカルボン酸が必要であるが、これは錯化剤として作用して、銅、ニッケル、コバルトイオンと塩基性条件下で安定した錯体を形成するからである。

【0050】前記ヒドロキシカルボン酸としては、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などが望ましい。これらは、ニッケル、コバルト、銅と錯体を形成しやすいからである。

【0051】前記ヒドロキシカルボンの濃度が0.1～0.8Mであることが望ましい。0.1Mより少ないと、十分な錯体が形成できず、異常析出や液の分解が生じる。0.8Mを越えると、析出速度が遅くなったり、水素の発生が多くなったりするなどの不具合が発生する。

【0052】この無電解めっき液では、還元剤が必要であるが、還元剤としては、アルデヒド、次亜リン酸塩（ホスフィン酸塩と呼ばれる）、水素化ホウ素塩、ヒドラジンから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。これらの還元剤は、水溶性であり、金属イオンを還元する還元力に優れるからである。なかでも次亜リン酸塩がニッケルを析出させることができるため好ましい。

【0053】またpH調整剤も使用されるが、pH調整剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種であり、塩基性

化合物である。

【0054】前記無電解めっき液には、ビピリジルを含有してなることが望ましい。この理由は、ビピリジルはめっき浴中の金属酸化物の発生を抑制してノジュールの発生を抑制できるからである。

【0055】本発明では、一次めっきを施して水洗した後、さらに前記のような酸水溶液で配線板を洗浄して一次めっき上の酸化皮膜やめっきレジスト上の異常析出物の除去を行い、再度水洗した後、二次めっきを施す。二次めっき膜としては、銅めっき膜が好適に用いられる。二次めっき膜は、次の無電解めっき液に浸漬することにより形成されることが望ましい。即ち、銅イオン、トリアルカノールアミン、還元剤、pH調整剤からなる無電解めっき液において、銅イオンの濃度が0.005～0.015mol/l、pH調整剤の濃度が、0.25～0.35mol/lであり、還元剤の濃度が0.01～0.04mol/lであることを特徴とする無電解めっき液である。このめっき液は、浴が安定であり、ノジュールなどの発生が少ないからである。

【0056】二次無電解めっき液は、トリアルカノールアミンの濃度が0.1～0.8Mであることが望ましい。この範囲でめっき析出反応が最も進行しやすいからである。前記トリアルカノールアミンは、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリメタノールアミン、トリプロパノールアミンから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。水溶性だからである。

【0057】二次無電解めっき液に用いられる還元剤は、アルデヒド、次亜リン酸塩、水素化ホウ素塩、ヒドラジンから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。水溶性であり、塩基性条件下で還元力を持つからである。

【0058】また、pH調整剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

【0059】このように形成された一次めっき膜と二次めっき膜からなる導体回路（パイアホール部分を含む）を形成した後、再度層間接着剤層を形成し、表面を粗化して、めっきレジストを形成し、さらに無電解めっきにより導体回路を形成して多層化を行うのである。

【0060】本発明では、コア材である基板上に形成された導体回路とその上に層間接着剤層を介して形成され、コア材の基板に形成された導体回路とパイアホールを介して形成された上層の導体回路を貫通する穴をドリルなどで開け、さらに触媒核を付与し、スルーホールを形成してもよい。

【0061】コア材の上に形成された導体回路はスルーホールに接続しているが、この導体回路は、パイアホールを通じて上層の導体回路と接続することが可能である。またこの上層の導体回路は、スルーホールに接続させて2か所でスルーホールとの接続を確保することも可

能である。また、逆にスルーホールに接続した下層の導体回路にパイアホールを介して接続すれば、やはり2か所で電氣的接続が得られる。

【0062】なお、導体回路の線幅は、80μm以下であり、その厚みは40μm以下であることが望ましい。この範囲の微細な導体回路の場合は、特に本発明の効果が顕著だからである。

【0063】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

【0064】実施例1

(1) ガラスエポキシ銅張積層板の上に感光性ドライフィルムをラミネートし、露光、現像を行い、塩化第2銅エッチング液でエッチングを行い、第1層導体回路を有する配線板を得た。さらに、この配線板を黒化還元処理（酸化還元処理による表面粗化のこと）を施し、さらに、表面に無溶剤のエポキシ樹脂（油化シェル製、エポキシ樹脂E-807）100重量部、シリカ粉末（1.6μm）170重量部、イミダゾール系硬化剤（四国化成製、キュアゾール2PHZ-C）6重量部を混合した充填樹脂を塗布して150℃、10時間硬化させ、充填樹脂層を形成した。

【0065】(2) ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）10重量部に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の50%アクリル化物（共栄社化学製、CNA-50）を40重量部、エポキシ樹脂（油化シェル製、エピコート1001）20重量部、感光性モノマー（日本化薬製、カヤラッドTMPTA）6重量部、液状イミダゾール系硬化剤（四国化成製、キュアゾール2PHZ-CN）4重量部、光硬化開始剤（チバガイギー製、イルガキュア-907）4重量部、光増感剤（日本化薬製、カヤキュア-DETX-S）1重量部、エポキシ樹脂粒子（東レ製、トレパール）平均粒径5μm20重量部、0.5μm5重量部をパールミルで混練して感光性層間樹脂絶縁材（無電解めっき用接着剤）を得た。

【0066】(3) この絶縁材樹脂を、前記(1)の配線板上に、ロールコーター（大日本スクリーン）を用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、70℃で30分乾燥を行ない、層間接着剤層を形成した。

【0067】(4) 前記(3)の処理を施した配線板に、裏面に粘着剤付着のポリエチレンテレフタレートフィルムを張りつけて重合反応を阻害する酸素との接触を遮断したのち、フォトマスクフィルムを積層し、超高圧水銀灯0.5J/cm²で露光し、80℃、10分加熱した。ついでポリエチレンテレフタレートフィルムとフォトマスクフィルムを剥離し、トリエチレングリコールジメチルエーテル（DMTG）で現像した。その後80℃で1時間乾燥、更に3J/cm²にて紫外線照射し、12

0℃で1時間、150℃で5時間加熱して、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れたパイアホール用の開口部を有する厚さ50μmの層間接着剤層を形成した。

【0068】(5) クロム酸を使用して70℃で10分間浸漬して、樹脂粒子を溶解除去し、その後水洗、乾燥し、接着剤層の表面に微細なアンカーが多数形成された粗化面を形成した。

【0069】(6) 次いで、無電解めっき金属の最初の析出に必要な触媒核をPdCl₂・2H₂Oを0.2g/l、SnCl₂・2H₂Oを15g/l、HClを30g/lの液中で処理することにより付与した後、乾燥し、これを加熱処理して固定した。ついで下記の液状感光性レジストを接着剤層上に60μmの厚さで塗布して、乾燥、露光現像を行い、めっきレジストを形成した(線幅50μm)。DMDG(ジエチレングリコールジメチルエーテル)に溶解させたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、EOCN-103S)のエ

金属塩…CuSO₄・5H₂O ; 6.0mM(1.5g/l)
 …NiSO₄・6H₂O ; 95.1mM(25g/l)
 錯化剤…Na₂C₂H₅O₇ ; 0.23M(60g/l)
 還元剤…NaPH₂O₂・H₂O ; 0.19M(20g/l)
 pH調節剤…NaOH ; 0.75M(pH=9.5)
 界面活性剤 ; 0.05g/l

析出速度は、2.0μm/時間

以上の条件でめっきを行うことによって、めっきレジスト非形成部分に厚さ約1.7μmの銅-ニッケル-リンめっき薄膜が形成された。この工程における配線板の概略図を図1のAに示す。即ち、図1のAに示すように、層間接着剤層1上に銅-ニッケル-リンめっき薄膜からなる一次めっき2を形成すると、その上に酸化皮膜3が形成し、同時にめっきレジスト4上に銅-ニッケル-リンからなる異常析出物5が認められた。

【0071】(8) 配線板をめっき浴から引き上げ、表面に付着しているめっき浴を水で洗い流した後、70℃、10%の硫酸水溶液中に5分間配線板を浸漬し、軽く揺動させて、銅-ニッケル-リンめっき薄膜表面の酸化皮膜3を除去した。この工程における配線板の概略図を図1のBに示す。即ち、一次めっき2上の酸化皮膜3及びめっきレジスト4上の異常析出物5は充分に除去されている。

【0072】(9) 次いで、(8)の配線板を水洗後、Pd置換を行うことなく銅-ニッケル-リンめっき薄膜上に対する二次めっきを行った。ここで二次めっき用のめっき浴としては、下記の組成を有するめっき浴が用いられた。めっき浴の温度は50℃~70℃であり、めっき浸漬時間は90分~360分であった。

金属塩…CuSO₄・5H₂O ; 8.6mM
 錯化剤…トリエタノールアミン ; 0.15M
 還元剤…HCHO ; 0.02M

* ポキシ基25%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)70重量部、PES(分子量17000)30重量部、イミダゾール系硬化剤(四国化成製、2PMHZ-PW)5重量部、感光性モノマーであるアクリル化イソシアネート(東亜合成製、アロニックスM215)10重量部、光開始剤としてベンゾフェノン(関東化学製)5重量部、光増感剤ミヒラクトン(関東化学製)0.5重量部を用い、下記組成でNMPを用いて混合した後、ホモディスパー攪拌機で粘度3000cpsに調整し、続いて3本ロールで混練して、液状感光性レジストを得た。

【0070】(7) 100g/lの硫酸水溶液中で活性化処理した後、無電解めっき液による一次めっきを行った。一次めっきとして具体的には下記の組成を有する無電解銅-ニッケル合金めっき浴が用いられた。めっき浴の温度は60℃であり、めっき浸漬時間は1時間であった。

※その他…安定剤(ビピリジル、フェロシアン化カリウム等)少量

析出速度は、6μm/時間

二次めっきの浸漬時間は2時間で一次めっきと二次めっきによる厚さ14μmの銅パターンとパイアホールを得た。この工程における配線板の概略図を図1のCに示す。即ち、酸化皮膜3の除去された一次めっき2上に二次めっき6が形成されている。

【0073】実施例2

実施例1の(8)において、配線板を水で洗い流した後、40℃、5%の硫酸水溶液中で2分間処理を行ったこと以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を形成した。

【0074】比較例1

40 実施例1の(8)において、配線板を水で洗い流した後、硫酸水溶液中での処理を行わずに(9)の工程に進み、二次めっきを行ったこと以外は実施例1と同様にして多層プリント配線板を形成した。

【0075】試験例1

実施例1、2及び比較例1で得られた多層プリント配線板の基板表面を顕微鏡でみたところ、本発明の製造方法によるプリント配線板(実施例1、2)に異常は見られなかったが、比較例1によるプリント配線板ではめっきレジスト層に異常析出物が見られた。また、クロスカットによりそれぞれのプリント配線板における一次めっき

と二次めっきの界面をみたところ、実施例で得られたプリント配線板に異常は見られなかったが、比較例で得られたものには酸化皮膜及び異物が見られた。

【0076】

【発明の効果】本発明のプリント配線板の製造方法によれば、配線板の汚れや一次めっき上の酸化皮膜、及びめっきレジスト上の異常析出物を十分に除去し、一次めっきと二次めっきとの密着強度の低下を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

* 10

* 【図1】図1は、実施例1における一次めっきと二次めっき工程の概略を示す図である。

【符号の説明】

- 1 層間接着剤層
- 2 一次めっき
- 3 酸化皮膜
- 4 めっきレジスト
- 5 異常析出物
- 6 二次めっき

【図1】

